

Bibliographic Fields

Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開2002-179967(P2002-179967
A)

(43)【公開日】

平成14年6月26日(2002. 6. 26)

Public Availability

(43)【公開日】

平成14年6月26日(2002. 6. 26)

Technical

(54)【発明の名称】

紫外線硬化型ジェットインク組成物及びその製造方法

(51)【国際特許分類第7版】

C09D 11/00

B41J 2/01

B41M 5/00

【FI】

C09D 11/00

B41M 5/00 E

B41J 3/04 101 Y

【請求項の数】

8

【出願形態】

OL

【全頁数】

6

【テーマコード(参考)】

2C0562H0864J039

【Fターム(参考)】

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication 2002- 179967 (P2002-
179967A)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

Heisei 14*June 26* (2002.6.26)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

Heisei 14*June 26* (2002.6.26)

(54) [Title of Invention]

ULTRAVIOLET CURING TYPE JET INK
COMPOSITION AND ITS MANUFACTURING
METHOD

(51) [International Patent Classification, 7th Edition]

C09D 11/00

B41J 2/01

B41M 5/00

[FI]

C09D 11/00

B41M 5/00 E

B41J 3/04 101 Y

[Number of Claims]

8

[Form of Application]

OL

[Number of Pages in Document]

6

[Theme Code (For Reference)]

2C0562H0864J039

[F Term (For Reference)]

JP2002179967A

2002-6-26

2C056 EA13 FC01 2H086 BA59 4J039 AD17
AD21 AE09 BA04 BA13 BA35 BA37 BC07
BC12 BC16 BC17 BC33 BC39 BC53 BC54
BC55 BC56 BC60 BE01 BE22 BE27 CA07
DA02 EA06 EA28 EA39 EA44 FA01 FA02
FA04 GA24

2C056 EA13 FC01 2H086 BA 59 4J039 AD17 AD21 AE09
BA 04 BA 13 BA 35 BA 37 BC 07 BC 12 BC 16 BC 17 BC
33 BC 39 BC 53 BC 54 BC 55 BC 56 BC 60 BE01 BE22
BE27 CA07 DA02 EA06 EA28 EA39 EA44 FA01 FA02
FA04 GA24

Filing

【審査請求】

[Request for Examination]

未請求

Unrequested

(21)【出願番号】

(21) [Application Number]

特願2000-383563(P2000-383563)

Japan Patent Application 2000- 383563 (P2000- 383563)

(22)【出願日】

(22) [Application Date]

平成12年12月18日(2000. 12. 18)

2000 December 18* (2000.12.18)

Parties

Applicants

(71)【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】

[Identification Number]

000002886

000002886

【氏名又は名称】

[Name]

大日本インキ化学工業株式会社

**DAINIPPON INK & AMP; CHEMICALS INC. (DB
69-057-4512)**

【住所又は居所】

[Address]

東京都板橋区坂下3丁目35番58号

Tokyo Itabashi-ku Sakashita 3-35-58

Inventors

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

山口 尚男

Yamaguchi Hisao

【住所又は居所】

[Address]

埼玉県上尾市菅谷1-102-2-103

Saitama Prefecture Ageo City Sugaya 1- 102- 2- 103

Agents

(74)【代理人】

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

【識別番号】

[Identification Number]

100088764

100088764

【弁理士】

[Patent Attorney]

【氏名又は名称】

[Name]

高橋 勝利

Takahashi, Katsutoshi

Abstract

(57)【要約】

【課題】

有機溶剤を用いずに顔料分散性、硬化性、耐溶剤性が良好なジェットインク記録用紫外線硬化型インク組成物を提供する。

【解決手段】

顔料分散に用いる分散剤と該分散剤を溶解するモノマー及び/またはオリゴマーを含有させて、分散剤を有機溶剤なしで溶解させる。

Claims

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

顔料分散に用いる分散剤と、該分散剤を溶解するモノマー及び/またはオリゴマーを含有することを特徴とする無溶剤系の紫外線硬化型ジェットインク組成物。

【請求項 2】

顔料分散に用いる分散剤が、高分子化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の紫外線硬化型ジェットインク組成物。

【請求項 3】

顔料分散に用いる分散剤が、塩基性の吸着基を持つことを特徴とする請求項 2 に記載の紫外線硬化型ジェットインク組成物。

【請求項 4】

顔料分散に用いる分散剤が、ポリ(エチレンイミン)-ポリ(12-ヒドロキシステアリン酸)グラフトポリマーであることを特徴とする請求項 3 に記載の紫外線硬化型ジェットインク組成物。

【請求項 5】

顔料分散に用いる分散剤を溶解するモノマー及び/またはオリゴマーが、紫外線硬化性であることを特徴とする請求項 1~4 の何れかに記載の紫外線硬化型ジェットインク組成物。

【請求項 6】

顔料分散に用いる分散剤を溶解するモノマーが、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレートであることを特徴とする請求項 5 に記載の紫外線硬化型ジェットインク組成物。

【請求項 7】

(57) [Abstract]

[Problems to be Solved by the Invention]

Without using organic solvent ultraviolet curing type ink composition for jet ink recording where pigment dispersion property, curability, solvent resistance is unsatisfactory is offered.

[Means to Solve the Problems]

Containing monomer and/or oligomer which melts dispersant and said dispersant which are used for pigment dispersion, it melts dispersant with organic solvent none.

[Claim(s)]

[Claim 1]

monomer and/or oligomer which melts dispersant and said dispersant which are used for the pigment dispersion is contained ultraviolet curing type jet ink composition of solventless system which is made feature

[Claim 2]

dispersant which is used for pigment dispersion, is polymeric compound and ultraviolet curing type jet ink composition, which is stated in Claim 1 which is made feature

[Claim 3]

ultraviolet curing type jet ink composition, which is stated in Claim 2 where dispersant which is used for pigment dispersion, has adsorption basis of basic and makes feature

[Claim 4]

dispersant which is used for pigment dispersion, poly(ethylene imine)-poly is (12-hydroxystearic acid) graft polymer and ultraviolet curing type jet ink composition, which is stated in Claim 3 which is made feature

[Claim 5]

monomer and/or oligomer which melts dispersant which is used for pigment dispersion, is the ultraviolet light curable and ultraviolet curing type jet ink composition, which is stated in either of Claim 1~4 which is made feature

[Claim 6]

ultraviolet curing type jet ink composition, which is stated in Claim 5 where monomer which melts the dispersant which is used for pigment dispersion is and, 2-hydroxy-3-phenoxy propyl acrylate makes feature

[Claim 7]

顔料分散に用いる分散剤を、有機溶媒を含有させずに、モノマー及び/またはオリゴマーに溶解する工程を有することを特徴とする紫外線硬化型ジェットインク組成物の製造方法。

【請求項 8】

顔料分散に用いる分散剤を、モノマー及び/またはオリゴマーに溶解して得られる分散剤組成物と、少なくとも、顔料、紫外線硬化型樹脂組成物及び光重合開始剤とを混合して製造することを特徴とする請求項 7 に記載の紫外線硬化型ジェットインク組成物の製造方法。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、顔料分散性、硬化性、耐溶剤性に優れた無溶剤系の紫外線硬化型ジェットインク組成物及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

インクの微小液滴をノズルより吐出し印字記録するジェットインク記録方式は、静粛且つ小型化が容易であるために多くの分野で注目されている。

産業用途においては、ジェットインク受理層の無い、または形成できないために水性ジェットインクが利用不可能な対象、例えば、飲料缶へのマーキング、プリント配線板等の電子部品、液晶パネル用カラーフィルターなど金属類やプラスチック類、ガラス等に記録するため利用される。

このような用途においては耐水性、耐溶剤性、耐摩擦性などが求められることが多く、そのような特性を満足する紫外線硬化型ジェットインクが要望されている。

【0003】

一般にジェットインク記録方式においては、吐出安定性を満足するために、インクの粘度を低くする必要がある。

しかし、インクの粘度を下げるためや、顔料分散用の高分子分散剤を溶解させるために用いられる有機溶剤が存在すると、溶剤乾燥工程を設けなければならないばかりか、有機溶剤が残留すると硬化物の三次元網目構造の密度が落ち

dispersant which is used for pigment dispersion, without containing organic solvent, manufacturing method of ultraviolet curing type jet ink composition which possesses step which it melts in the monomer and/or oligomer and makes feature

[Claim 8]

Melting dispersant which is used for pigment dispersion, in monomer and/or oligomer, dispersant composition which is acquired and, at least, mixing pigment, ultraviolet light-cured resin composition and photoinitiator, it produces manufacturing method of ultraviolet curing type jet ink composition which is stated in Claim 7 which is made feature

[Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application]

this invention is ultraviolet curing type jet ink composition of solventless system which is superior in pigment dispersion property, curability, solvent resistance and something regarding its manufacturing method.

[0002]

[Prior Art]

microdrop of ink it discharges from nozzle and jet ink recording system which it prints records silence and because miniaturization is easy is observed with many field.

Regarding industry application, there is not a jet ink-receiving layer, or in order aqueous jet ink the utilization impossible to metals and plastic, glass etc because it cannot form such as [karaaafirutaa] for marking, printed circuit board or other electronic part, liquid-crystal panel to object, for example beverage can to record it is utilized.

It can seek water resistance, solvent resistance, antifriction property etc, regarding application a this way ultraviolet curing type jet ink where is many, satisfies that kind of characteristic is demanded.

[0003]

Generally because discharge stability is satisfied regarding jet ink recording system, it is necessary to make viscosity of ink low.

But, to lower viscosity of ink in order and, when organic solvent which is used in order to melt polymer dispersant for pigment dispersion exists, the solvent drying step must be provided, not only, when organic solvent remains, density of three-dimensional network structure of cured product falling,

て耐溶剤性、耐摩擦性が低下することや、徐々に揮発する残留有機溶剤の人体への悪影響といった欠点がある。

【0004】

インク粘度の低下には低粘度オリゴマー、モノマーの使用や、印字ヘッドの加熱による低粘度化などによって対応可能であったが、顔料分散に優れた効果を持つ高分子分散剤は紫外線硬化型樹脂に難溶性であり、トルエン、MEK など一部の有機溶剤に溶解させて使用されるため、インクの無溶剤化が難しかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

そこで本発明は、従来のジェットインクにおける上記欠点を改善し、有機溶剤を用いずに顔料分散性、硬化性、耐溶剤性が良好なジェットインク記録用紫外線硬化型インク組成物を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記問題点を解決するためジェットインク組成物に用いる高分子分散剤と紫外線硬化型モノマー及び/またはオリゴマーの組み合わせを鋭意検討した結果、特定の高分子分散剤と紫外線硬化型樹脂の組み合わせで高分子分散剤が溶解することをつきとめ、この樹脂組成物を使用することで顔料分散性が良好で有機溶剤を含まない紫外線硬化型ジェットインクの製造ができることを見出し、本発明に到達するに至った。

【0007】

即ち、本発明は、顔料分散に用いる分散剤を、有機溶剤を使用しないで溶解して製造する紫外線硬化型ジェットインク組成物とその製造方法を提供する。

より具体的には、分散剤と該分散剤を溶解するモノマー及び/またはオリゴマーを含有させることにより、顔料を良好に分散し、有機溶剤を全く含有しない紫外線硬化型ジェットインク組成物を提供することを特徴とするものである。

【0008】

本発明における顔料の分散剤としては、高分子化合物を用いることが好ましい。

solvent resistance, antifriction property decreases, There is a deficiency which was called adverse effect to human body of theremains organic solvent which volatilization is done gradually.

【0004】

In decrease of ink viscosity it was possible correspondence with such as use of low viscosity oligomer, monomer and with heating printhead viscosity reduction, but as for the polymer dispersant which has effect which is superior in pigment dispersion with the poorly soluble, melting in organic solvent of part such as toluene, MEK in ultraviolet curing type resin, because it is used, solvent elimination of ink was difficult.

【0005】

【Problems to be Solved by the Invention】

As for this invention, above-mentioned deficiency in conventional jet ink is improved, without using organic solvent it is something which offers ultraviolet curing type ink composition for the jet ink recording where pigment dispersion property, curability, solvent resistance is satisfactory then.

【0006】

【Means to Solve the Problems】

pigment dispersion property being satisfactory by fact that as for these inventors, in order to solve above-mentioned problem, combination of polymer dispersant and ultraviolet curing type monomer and/or oligomer which are used for jet ink composition result of diligent investigation, polymer dispersant melts with specific polymer dispersant and combination of ultraviolet curing type resin topinpoint, uses this resin composition, it can produce ultraviolet curing type jet ink which does not include organic solvent, it is dense index, In this invention arriving it reached point of.

【0007】

Namely, this invention dispersant which is used for pigment dispersion, not using the organic solvent, melting, offers ultraviolet curing type jet ink composition and manufacturing method which it produces.

ultraviolet curing type jet ink composition which more concretely, disperses pigment satisfactorily by containing monomer and/or oligomer which melts dispersant and said dispersant, does not contain organic solvent completely is offered is something which is made feature.

【0008】

polymeric compound is used as dispersant of pigment in this invention, it is desirable.

中でも塩基性の吸着基を持った高分子分散剤が好ましく、特に、ポリ(エチレンイミン)-ポリ(12-ヒドロキシステアリン酸)グラフトポリマーが好ましい。

【0009】

高分子分散剤を用いることで、本発明のジェットインク組成物は有機溶剤を使用しなくても、より良好な顔料分散性が得られる。

その理由は、高分子分散剤が有機溶剤中に溶解するのと同様に、モノマー及び/またはオリゴマー中で高分子鎖が伸長し、吸着点が有効に顔料に作用するためと考えられる。

【0010】

また、分散剤を溶解するモノマー及び/またはオリゴマーが、紫外線硬化性であることが好ましく、特に、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレートが好ましい。

【0011】

本発明の紫外線硬化型インクジェット組成物は、分散剤を溶解するモノマー及び/またはオリゴマーを紫外線硬化性とすることで、著しく良好な耐溶剤性を示す。

耐溶剤性が良好となる理由は、非反応性の有機溶剤が含まれていないことで、硬化物の三次元網目構造の密度が高くなっていると考えられること、顔料表面に吸着した分散剤と親和性の高い紫外線硬化型モノマー及び/またはオリゴマーが三次元網目構造中に組み込まれているので、顔料と高分子間の密着力が上がることなどが考えられる。

【0012】

【発明の実施の形態】

【0013】

本発明に用いる顔料の分散剤としては、界面活性剤による静電的反発や、高分子化合物の吸着による立体障害を利用したものであるが、高分子化合物を用いることが好ましい。

なかでも塩基性の吸着基を持った高分子分散剤が好ましく、特に好ましい高分子分散剤としては、ポリ(エチレンイミン)-ポリ(12-ヒドロキシステアリン酸)グラフトポリマーを挙げることができる。

該高分子分散剤は、例えば、アビシア製 商品名「ソルスパース 24000GR」等として市販されて

polymer dispersant which had adsorption basis of basic even among them is desirable, especially, poly (ethylene imine) -poly (12 -hydroxystearic acid) graft polymer is desirable.

【0009】

By fact that polymer dispersant is used, jet ink composition of this invention not using organic solvent , satisfactorier pigment dispersion property is acquired.

That polymer dispersant melts in organic solvent , in same way, polymer chain the extension does reason, in monomer and/or oligomer , is thought for sake of adsorption site operates pigment effectively.

【0010】

In addition, monomer and/or oligomer which melts dispersant , is ultraviolet light curable , it is desirable , especially, 2 -hydroxy -3- phenoxy propyl acrylate are desirable.

【0011】

ultraviolet curing type inkjet composition of this invention , by fact that monomer and/or oligomer which melts the dispersant is designated as ultraviolet light curable , shows satisfactory solvent resistance considerably.

As for reason where solvent resistance becomes satisfactory, it is thought that by fact that organic solvent of unreactive is not included, the density of three-dimensional network structure of cured product has become high because ultraviolet curing type monomer and/or oligomer where dispersant and affinity which adsorb into pigment surface are high is installed in three-dimensional network structure , you can think pigment and that etc adhesive force of between polymers rises.

【0012】

[Embodiment of the Invention]

【0013】

There are some which with boundary surfactant utilize steric hindrance with adsorption of electrostatic repulsion and polymeric compound as dispersant of pigment which is used for this invention , but polymeric compound is used, it is desirable .

poly (ethylene imine) -poly (12 -hydroxystearic acid) graft polymer can be listed as polymer dispersant where the polymer dispersant which had adsorption basis of basic even among them is desirable, especially is desirable.

said polymer dispersant is marketed, for example [abishia] make as tradename "Solsperse 24000GR " etc it is a

おり、容易に入手可能である。

【0014】

しかし、分散剤の溶解性が悪く、分散剤組成物が濁る状態では、紫外線硬化型樹脂中で高分子鎖が伸長せず、吸着点が露出しないために分散剤の効果が得られなくなる。

従って、本発明においては、高分子分散剤がモノマー及び/またはオリゴマー中に析出することなく完全に溶解し、透明な分散剤組成物となることが重要である。

【0015】

この高分子分散剤を溶解するモノマー及び/またはオリゴマーには非反応性のものもあるが、これは有機溶剤と同様に硬化物からの溶出や、硬化性、耐溶剤性を低下させることが考えられるため紫外線硬化型モノマー及び/またはオリゴマーを用いることが好ましい。

そのようなモノマー或いはオリゴマーとしては、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレートやテトラフルフリル(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコール(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

中でも、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレートが特に好ましく、例えば、大阪有機化学製商品名「ビスコート#220」、共栄社化学製商品名「エポキシエステル M-600A」、東亜合成化学製商品名「アロニックス M-5700」等として市販されているので、容易に入手可能である。

なお、本発明では、アクリレートとメタクリレートとを併せて(メタ)アクリレートと称している。

【0016】

本発明の紫外線硬化型ジェットインク組成物の製造において、高分子分散剤の溶解方法としては、室温で該分散剤を溶解する紫外線硬化型モノマー及び/またはオリゴマーと攪拌混合により溶解することが好ましいが、使用する高分子分散剤が難溶の場合は、紫外線硬化型モノマー及び/またはオリゴマーが熱重合を起こさない温度以下で加熱し攪拌混合することも可能である。

この場合、加熱された分散剤組成物が室温まで冷却されたときに高分子分散剤が析出しないことが重要である。

obtainable easily.

【0014】

But, solubility of dispersant is bad, with state where dispersant composition becomes turbid, polymer chain extension does not do in ultraviolet curing type resin, effect of dispersant stops being acquired because adsorption site does not expose.

Therefore, regarding to this invention, it melts completely without the polymer dispersant precipitating in monomer and/or oligomer, becomes transparent dispersant composition it is important.

【0015】

There are also those of unreactive in monomer and/or oligomer which melts this polymer dispersant, but because this decreases is thought liquation and curability, solvent resistance from the cured product in same way as organic solvent and ultraviolet curing type monomer and/or oligomer is used, it is desirable.

That kind of monomer or as oligomer, 2-hydroxy-3-phenoxy propyl (meth) acrylate and the tetra furfuryl (meth) acrylate, neopentyl glycol (meth) acrylate, 2-hydroxyethyl (meth) acrylate, benzyl (meth) acrylate etc it is listed.

2-hydroxy-3-phenoxy propyl acrylate especially to be desirable even among them, because it is marketed, for example Osaka Organic Chemical Industry Ltd. (DB 69-089-7699) make tradename "Viscoat #220", Kyoeisha Chemical Co. Ltd. (DB 69-145-1389) make tradename "epoxy ester M-600A", Toagosei Co. Ltd. (DB 69-056-9892) make as tradename "Aronics M-5700" etc it is a obtainable easily.

Furthermore, with this invention, acrylate and methacrylate are named (meth) acrylate together.

【0016】

At time of producing ultraviolet curing type jet ink composition of this invention, it melts with the ultraviolet curing type monomer and/or oligomer and agitation mixture which melt said dispersant with room temperature as dissolution method of polymer dispersant, it is desirable, but case polymer dispersant which is used is poorly soluble, also it is possible to heat with temperature or lower where ultraviolet curing type monomer and/or oligomer does not cause thermal polymerization and it agitates to mix.

In case of this, when dispersant composition which is heated being cooled to room temperature, polymer dispersant does not precipitate is important.

有機溶剤により希釈されている高分子分散剤については、真空乾燥等により有機溶剤を留去した後、前記の方法にて溶解することで作製できる。

[0017]

高分子分散剤と該分散剤を溶解する紫外線硬化型モノマー及び/またはオリゴマーの比率は、その組み合わせによる溶解度や、インク組成、顔料に対する高分子分散剤の添加量等より適当な値を取ることができる。

「ソルスパース 24000GR」を 2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレートで溶解する場合は、分散剤/モノマー比として 1/1 以下が好ましい。

[0018]

本発明の紫外線硬化型ジェットインクは、上記の方法より得られた分散剤組成物の他、少なくとも顔料、紫外線硬化型樹脂組成物、光重合開始剤により構成されるが、硬化性を上げるための光増感剤や、表面張力を調整するためのレベリング剤等の添加剤を含有させることもできる。

[0019]

着色剤となる顔料としては、従来よりジェットインクに使用されている顔料を使用することができる。

例えば、アゾレーキ顔料、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料及びキレートアゾ顔料等のアゾ顔料、フタロシアニン顔料、アントラキノン顔料、ペリレン顔料、キナクドリノ顔料、イソインドリン顔料、チオインジゴ顔料、ジオキサジン顔料、キノフタロン顔料等の多環式顔料や、塩基性染料型レーキ及び酸性染料型レーキ等の染料レーキや、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラック、昼光蛍光顔料などの有機顔料、酸化チタン、酸化鉄系及びカーボンブラック系等の無機顔料が挙げられる。

また、これらの顔料は併用しても良い。

顔料は、固形分総量の 0.1~15 質量%、好ましくは、2~6 質量%の範囲で用いる。

[0020]

紫外線硬化型樹脂組成物としては、(メタ)アクリレートを使用することが好ましい。

(メタ)アクリレートとしては、単官能(メタ)アクリレートや多官能(メタ)アクリレートがあり、これらは各々、単独または 2 種類以上併用して用いることができる。

Concerning polymer dispersant which is diluted by organic solvent, after removing the organic solvent with vacuum drying etc, it can produce by fact that it melts with aforementioned method.

[0017]

ratio of ultraviolet curing type monomer and/or oligomer which melts polymer dispersant and said dispersant with the combination takes suitable value from solubility and addition quantity etc of the polymer dispersant for ink composition, pigment, it is possible.

When "Solsperse 24000GR" is melted with 2-hydroxy-3-phenoxy propyl acrylate, 1/1 or less are desirable as the dispersant/monomer ratio.

[0018]

ultraviolet curing type jet ink of this invention configuration is done other than dispersant composition which is acquired, by pigment, ultraviolet light-cured resin composition, photoinitiator at least from above-mentioned method, but it is possible also to contain photosensitizer in order to increase curability and leveling agent or other additive in order to adjust surface tension.

[0019]

pigment which is used for jet ink from until recently as pigment which becomes colorant, can be used.

You can list for example azo lake pigment, insoluble azo pigment, condensed azo pigment and chelate azo pigment or other azo pigment, phthalocyanine pigment, anthraquinone pigment, perylene pigment, quinacridone pigment, isoindoline pigment, thioindigo pigment, dioxazine pigment, quinophthalone pigment or other polycyclic pigment and basic dye type lake and the acidic dye type lake or other dye lake and nitro pigment, nitroso pigment, aniline black, daylight fluorescent pigment or other organic pigment, titanium dioxide, iron oxide system and carbon black-based or other inorganic pigment.

In addition, it is good jointly using these pigment.

It uses pigment, in range of 0.1 - 15 mass %, preferably, 2~6 mass % of solid component total weight.

[0020]

As ultraviolet light-cured resin composition, uses (meth) acrylate is desirable.

As (meth) acrylate, there is a monofunctional (meth) acrylate and a polyfunctional (meth) acrylate, each, alone or 2 kinds or more jointly using, it can use these.

[0021]

本発明に使用できる単官能(メタ)アクリレートとしては例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、アミル、2-エチルヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、シクロヘキシル、ベンジル、メトキシエチル、ブトキシエチル、フェノキシエチル、ノニルフェノキシエチル、グリシジル、ジメチルアミノエチル、ジエチルアミノエチル、イソボルニル、ジシクロペンタニル、ジシクロペンテニル、ジシクロペンテニロキシエチル等の置換基を有する(メタ)アクリレート等が挙げられる。

[0022]

また、多官能(メタ)アクリレートとしては例えば、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1,8-オクタジオール、1,9-ノナンジオール、トリシクロデカンジメタノール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール等のジ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、ジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコール 1 モルに 4 モル以上のエチレンオキシドもしくはプロピレンオキシドを付加して得たジオールのジ(メタ)アクリレート、ビスフェノール A 1 モルに 2 モルのエチレンオキシドもしくはプロピレンオキシドを付加して得たジオールのジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン 1 モルに 3 モル以上のエチレンオキシドもしくはプロピレンオキシドを付加して得たトリオールのジ(メタ)アクリレート、ビスフェノール A 1 モルに 4 モル以上のエチレンオキシドもしくはプロピレンオキシドを付加して得たジオールのジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールのポリ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性リン酸(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性アルキル化リン酸(メタ)アクリレート等が挙げられる。

[0023]

本発明に使用する光重合開始剤としては、用いる紫外線硬化性化合物が硬化可能な公知慣用のものがいずれも使用できる。

光重合開始剤としては、分子開裂型または水素引き抜き型のものが本発明に好適である。

[0024]

[0021]

You can list (meth) acrylate etc which possesses for example methyl , ethyl , propyl , butyl , amyl , 2- ethylhexyl , octyl , nonyl , dodecyl , hexadecyl , octadecyl , cyclohexyl , benzyl , methoxyethyl , butoxy ethyl , phenoxy ethyl , nonyl phenoxy ethyl , glycidyl , dimethylamino ethyl , diethyl aminoethyl , isobornyl , dicyclo pentanyl , dicyclo pentenyl , dicyclopentenyl oxyethyl or other substituent as monofunctional (meth) acrylate which can be used for this invention .

[0022]

In addition, Adding ethylene oxide or propylene oxide of 4 mole or more to di (meth) acrylate , neopentyl glycol 1 mole of for example 1, 3- butylene glycol , 1, 4- butanediol , 1, 5-pentanediol , 3- methyl -1, 5-pentanediol , 1, 6-hexanediol , neopentyl glycol , 1, 8-octanediol , 1, 9-nonanediol , tricyclodecane dimethanol , ethyleneglycol , polyethylene glycol , propylene glycol , dipropylene glycol , tripropylene glycol , polypropylene glycol or other di (meth) acrylate , tris (2 -hydroxyethyl) isocyanurate as polyfunctional (meth) acrylate , adding ethylene oxide or propylene oxide of 2 mole to di (meth) acrylate , bisphenol A 1 mole of diol which it acquires, adding ethylene oxide or propylene oxide of 3 mole or more to di (meth) acrylate , trimethylolpropane 1 mole of diol which it acquires, itacquired Adding ethylene oxide or propylene oxide of 4 mole or more to di or tri (meth) acrylate , bisphenol A 1 mole of triol , you can list poly (meth) acrylate , ethylene oxide modified phosphoric acid (meth) acrylate , ethylene oxide modified alkylation phosphoric acid (meth) acrylate etc of di (meth) acrylate , trimethylolpropane tri (meth) acrylate , pentaerythritol tri (meth) acrylate , dipentaerythritol of diol which it acquires.

[0023]

ultraviolet light curable compound which is used as photoinitiator which is used for this invention , in each case can use those of curable public knowledge .

As photoinitiator , things such as molecule cleaving type or hydrogen-abstracting type is ideal in the this invention .

[0024]

本発明に使用する光重合開始剤として、ベンゾインイソブチルエーテル、2,4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、ベンジル、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド等が好適に用いられる。

さらにこれら以外の分子開裂型のものとして、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オンおよび 2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン等を併用しても良いし、さらに水素引き抜き型光重合開始剤である、ベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、イソフタルフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチル-ジフェニルスルフィド等も併用できる。

[0025]

また、上記光重合開始剤に対し、増感剤として例えば、トリメチルアミン、メチルジメタノールアミン、トリエタノールアミン、p-ジエチルアミノアセトフェノン、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、N,N-ジメチルベンジルアミンおよび 4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン等の、前記重合性成分と付加反応を起こさないアミン類を併用することもできる。

もちろん、上記光重合開始剤や増感剤は、紫外線硬化性化合物への溶解性に優れ、紫外線透過性を阻害しないものを選択して用いることが好ましい。

[0026]

光重合開始剤と増感剤は、紫外線硬化性化合物総量に対して 0.1~20 質量%、好ましくは、7~14 質量%の範囲で用いる。

[0027]

本発明の紫外線硬化型ジェットインクの製造は、光重合開始剤を除く、分散剤組成物、(メタ)アクリレート、顔料等を適正な割合で混合、混練した後、光重合開始剤を加えて攪拌、溶解することで調製することができる。

[0028]

混練には、ペイントシェーカー、ボールミル、ディスペーマット(開放式縦型ビーズミル)等の分散

benzoin isobutyl ether, 2, 4- diethyl thioxanthone, 2- isopropyl thioxanthone, benzyl, 2, 4, 6-trimethyl benzoyl biphenyl phosphine oxide, 2- benzyl -2- dimethylamino -1- (4 -morpholino phenyl) -butane -1- on, bis (2 and 6 -dimethoxy benzoyl) - it can use for ideal 2, 4 and 4 -trimethyl pentyl phosphine oxide etc as photoinitiator which is used for this invention .

Furthermore 1 -hydroxy cyclohexyl phenyl ketone, benzoin ethyl ether, benzyl dimethyl ketal, 2- hydroxy -2- methyl -1- phenyl propane -1- on, 1- (4 -isopropyl phenyl) - it is good jointly using 2 -hydroxy -2- methyl propane -1- on and 2-methyl -1- (4 -methylthio phenyl) - 2 -morpholino propane -1- on etc as those of molecule cleaving type other than these, and,furthermore it is a hydrogen abstracting photopolymerization initiator, it can jointly use also benzophenone, 4- phenyl benzophenone, isophthalate phenone, 4- benzoyl -4'-methyl -diphenylsulfide etc.

[0025]

In addition, for example trimethyl amine, methyl dimethanol amine, triethanolamine, p- diethyl amino acetophenone, p- dimethylamino ethyl benzoate, p- isoamyl dimethylamino benzoate, N, N- dimethylbenzylamine and 4, 4' -bis it is possible also vis-a-vis above-mentioned photoinitiator, as sensitizer to jointly use the(diethyl amino) benzophenone or other, aforementioned polymerizable component and amines which does not cause the addition reaction .

Of course, above-mentioned photoinitiator and sensitizer are superior in the solubility to ultraviolet light curable compound, select those which ultraviolet light transmittance inhibition are not done and use it is desirable .

[0026]

It uses photoinitiator and sensitizer, in range of 0.1 - 20 mass %, preferably, 7~14 mass % vis-a-vis ultraviolet light curable compound total weight .

[0027]

As for production of ultraviolet curing type jet ink of this invention, photoinitiator is excluded, it can mix dispersant composition, (meth) acrylate, pigment etc at proper ratio, after kneading, it agitates and it can manufacture by fact that melts including the photoinitiator .

[0028]

It does in kneading making use of paint shaker, ball mill, disperser mat (open type vertical type bead mill) or other

機を用いて行うことができる。

【0029】

【実施例】

以下、実施例によって本発明を更に詳細に説明するが、本発明の範囲はかかる実施例に限定されるものではない。

なお、以下の実施例中、部は質量部を表す。

【0030】

実施例 1

dispersing machine it is possible.

[0029]

[Working Example(s)]

Below, this invention furthermore is explained in detail with Working Example ,but range of this invention is not something which is limited in Working Example which catches.

Furthermore, in Working Example below, section displays mass part .

[0030]

Working Example 1

[高分子分散剤組成物の作製]	
[Production of polymer dispersant composition]	
アビシア製 商品名「ソルスパース 24000GR」:	30部
[abishia] Make tradename "Solsperse 24000GR ":	30 sections
東亜合成化学製 商品名「アロニックス M-5700」	: 70部
Toagosei Co. Ltd. (DB 69-056-9892) make tradename "Aronics M-5700 "	: 70 sections

以上をステンレスビーカーに入れ、65 deg C ホットプレート上で加熱しながら1時間攪拌混合し溶解させる。

これを分散剤組成物 A とした。

【0031】

[紫外線硬化型ジェットインクの作製]

カーボンブラック : 5 部

分散剤組成物 A : 5 部

エチレンオキサイド付加トリメチロールプロパン
トリアクリレート : 47 部

ネオペンチルグリコールジアクリレート : 43 部

以上を直径 1mm のジルコニアビーズ 200g と共にポリ瓶に入れ密栓し、ペイントシェーカーにて2時間分散処理した後、ジルコニアビーズを取り除き、以下の光重合開始剤成分を加えて攪拌混合した。

While inserting above in stainless steel beaker , heating on 65 deg Chot plate 1 hour itagitates mixes and melts.

This was designated as dispersant composition A.

[0031]

[Production of ultraviolet curing type jet ink]

carbon black : 5 part

dispersant composition A : 5 part

ethylene oxide addition trimethylolpropane triacrylate : 47 section

neopentyl glycol diacrylate : 43 section

Above with zirconia beads 200g of diameter 1mm you inserted in poly bottle and the plugging did, 2 hours dispersing after doing, you removed zirconia beads with paint shaker ,it agitated you mixed including photoinitiator component below.

チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製	商品名「ダロキュア 1173」	:	4部
Ciba Specialty Chemicals make	tradename "Durocure 1173 "	:	4 part

ジエチルチオキサントン :	1 部								
diethyl thioxanthone :	1 part								
4-ジメチルアミノ安息香酸エ	チル	: 3部							
4 -di methylamino benzoic acid [e]	jp8 jp11	: 3 part							

【0032】

これをプリンター目詰まり防止のため 1.2 μ m メ
ンブランフィルターで濾過して得た組成物を、ジ
ェットインク 1 とした。

【0033】

実施例 2

【0032】

Because of printer plugging prevention filtering this with
1.2; μ m membrane filter , it designated composition which
it acquires, as jet ink 1.

【0033】

Working Example 2

[高分子分散剤組成物の作製]							
[Production of polymer dispersant composition]							
「ソルスパース 24000GR」		:	30部				
"Solsperse 24000GR "		:	300 part				
共栄社化学製	製	商品名	「ラ		エ ス テ ル	H F	70部
Kyoeisha Chemical Co. Ltd. (DB 69-145-1389) make	Make	tradename	[ra]		ester	HF	70 sections

以上をステンレスビーカーに入れ、65 deg C ホッ
トプレート上で加熱しながら 1 時間攪拌混合し溶
解させる。

これを分散剤組成物 B とした。

【0034】

[紫外線硬化型ジェットインクの作製]分散剤組
成物 A の代わりに分散剤組成物 B を用いた以
外は、実施例 1 と同一の処方で、分散処理、光
重合開始剤成分の添加、濾過して得た組成物
を、ジェットインク 2 とした。

【0035】

比較例 1

While inserting above in stainless steel beaker , heating on 65
deg Chot plate 1 hour itagitates mixes and melts.

This was designated as dispersant composition B.

【0034】

Other than using dispersant composition B in place of
[Production of ultraviolet curing type jet ink] dispersant
composition A, with same formulation as Working Example
1, adding and filtering, of dispersing , photoinitiator
component it designated composition which it acquires, as jet
ink 2.

【0035】

Comparative Example 1

[高分子分散剤組成物の作製]		
[Production of polymer dispersant composition]		
「ソルスパース 24000GR」	:	30部

"Solsperse 24000GR "		:	30 sections
トルエン	70部		
toluene	700 part		

れを分散剤組成物 C とした。

【0036】

[紫外線硬化型ジェットインクの作製]分散剤組成物 A の代わりに分散剤組成物 C を用いた以外は、実施例 1 と同一の処方で、分散処理、光重合開始剤成分の添加、濾過して得た組成物を、ジェットインク 3 とした。

【0037】

[評価方法]

粘度:25 deg C において、各インクを E 型粘度計にて測定した。

UV 照射条件:コンベア式 UV 照射装置にて、窒素雰囲気下、メタルハライドランプ、コールドミラー使用、120W/cm、0.5J/cm² の条件で粘着性が無くなるまでのパス回数を計測した。

比較例 1 で作製したジェットインク 3 については、トルエンの除去のため真空ポンプで減圧乾燥を行った後、UV 照射を行った。

メタノールラビング:メタノールを含ませた綿棒を硬化物上に押しあて、左右に擦りつけて硬化物の剥離、薄化等の破壊が起るまでに綿棒の通過した回数を計測した。

【0038】

[評価結果]実施例及び比較例で作製したジェットインクの評価結果は、以下の表 1 のようになった。

【0039】

【表 1】

* It made dispersant composition C.

[0036]

Other than using dispersant composition C in place of [Production of ultraviolet curing type jet ink] dispersant composition A, with same formulation as Working Example 1, adding and filtering, of dispersing , photoinitiator component it designated composition which it acquires, as jet ink 3.

[0037]

[evaluation method]

In viscosity :25 deg C, each ink was measured with E-type viscometer .

Until with UV illumination condition :conveyor type UV illumination device , under nitrogen atmosphere , tackiness is gone with the condition of metal halide lamp , cold mirror use and 120 W/cm , 0.5J/cm², path number of times was measured.

Concerning jet ink 3 which is produced with Comparative Example 1, for removing toluene after doing reduced pressure drying with vacuum pump , UV illumination was done.

Until you push cotton swab which makes methanol rubbing :methanol include on cured product and apply, are accustomed to rubbing on left and right and exfoliation of cured product and destruction of thin conversion or other happen, the number of times which cotton swab passes was measured.

[0038]

evaluation result of jet ink which is produced with [evaluation result] Working Example and Comparative Example became like Table 1 below.

[0039]

[Table 1]

	ジェットインク	粘度[mPa·s]	UV照射回数	メタノールラビング
実施例 1	1	27.80	1 pass	100回以上
実施例 2	2	24.02	1 pass	100回以上
比較例 1	3	21.39	1 pass	15回

【0040】

カーボンブラックの分散性が悪い場合、インクの粘度は増粘してチキソ性が現れたり、流動性が無くゲル状になるが、表 1 より明らかなように、実施例 1、2 で作製した紫外線硬化型ジェットインク組成物は、有機溶剤で分散剤を溶解した比較例 1 の紫外線硬化型ジェットインク組成物と同等の粘度となり、分散性が良好であることが確認された。

また、硬化性も同等レベルで良好であったが、耐溶剤性については、格段に優れていることが分かった。

【0041】

【発明の効果】

本発明の紫外線硬化型ジェットインク組成物は有機溶剤を使用せずに分散性、硬化性が良好で、且つ耐溶剤性が非常に優れたものであり、産業用インクジェットプリンタによる金属類、プラスチック類、ガラス等への印刷に好適である。

[0040]

When dispersivity of carbon black is bad, as for viscosity of ink the increased viscosity doing, thixotropy does not appear, is not a fluidity and becomes the gel, but as been clear from Table 1, ultraviolet curing type jet ink composition which is produced with Working Example 1, 2 became viscosity which is equal to ultraviolet curing type jet ink composition of the Comparative Example 1 which melts dispersant with organic solvent, it was verified that the dispersivity is satisfactory.

In addition, also curability was satisfactory with equal level, but it is superior markedly concerning solvent resistance, understood.

[0041]

[Effects of the Invention]

ultraviolet curing type jet ink composition of this invention without using organic solvent dispersivity, curability being satisfactory, being something where at same time solvent resistance is superior very, with inkjet printer for industry is ideal in printing to metals, plastic, glass etc.